

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 59-016845

(43)Date of publication of application : 28.01.1984

(51)Int.Cl.

C07C 43/04
C07C 41/09
// B01J 21/04

(21)Application number : 57-124172

(71)Applicant : MITSUBISHI GAS CHEM CO INC
MIZUSAWA IND CHEM LTD

(22)Date of filing : 16.07.1982

(72)Inventor : IMAYOSHI SHINKICHI
KAJITA TOSHIO
IGARASHI TAKESHI
MASUKO TETSUO
GOTO KUNIO**(54) PREPARATION OF DIMETHYL ETHER****(57)Abstract:**

PURPOSE: To prepare dimethyl ether in an improve conversion, in high selectivity, by the dehydration reaction of methanol using an alumina catalyst having increased pore volume and containing iron (III) oxide.

CONSTITUTION: Dimethyl ether is prepared by the dehydration reaction of methanol at 270W400°C and 2W20kg/cm²G pressure at a space velocity of 1,000W 4,000hr⁻¹ using an alumina catalyst containing ≤0.5wt%, preferably ≤0.1wt% of iron (III) oxide, and having a specific surface area of 180W220m²/g, preferably 180W200m²/g, a pore volume of 0.58W0.75ml/g, preferably 0.60W0.75ml/g, an average pore radius of 500W1,000nm, preferably 600W750nm, and the mode of pore radius of 650W1,000nm, preferably 750W900nm.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—16845

⑤ Int. Cl.³
C 07 C 43/04
41/09
// B 01 J 21/04

識別記号 庁内整理番号
7419—4H
7419—4H
7202—4G

⑬ 公開 昭和59年(1984)1月28日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑭ ジメチルエーテルの製造方法

① 特 願 昭57—124172

② 出 願 昭57(1982)7月16日

⑦ 発 明 者 今吉晋吉
新潟市松浜町3500番地三菱瓦斯
化学株式会社新潟工業所内

⑦ 発 明 者 梶田敏夫
新潟市松浜町3500番地三菱瓦斯
化学株式会社新潟工業所内

⑦ 発 明 者 五十嵐猛
新潟市松浜町3500番地三菱瓦斯

化学株式会社新潟工業所内

⑦ 発 明 者 増子哲夫
新潟市中央町5—5—30

⑦ 発 明 者 後藤邦男
新潟県北蒲原郡中条町大字関沢
104—3

① 出 願 人 三菱瓦斯化学株式会社
東京都千代田区丸の内2丁目5
番2号

① 出 願 人 水澤化学工業株式会社
大阪市東区今橋二丁目22

明 細 書

1. 発明の名称

ジメチルエーテルの製造方法

2. 特許請求の範囲

酸化鉄(Ⅲ)含有量0.5wt%以下、表面積1
80～220 m²/g、細孔容積0.58～0.
75 ml/g、平均細孔半径⁵⁰~~0.5~~0～~~1.0~~^{1.0}0 nm
のアルミナ触媒存在下、メタノールの脱水反応
を行なうことを特徴とするジメチルエーテルの
製造方法

3. 発明の詳細な説明

本発明は、メタノールの脱水反応により、ジ
メチルエーテルを製造する方法に関する。

メタノールをアルミナ触媒存在下、脱水反応
させてジメチルエーテルを製造する方法はよく
知られている。しかし通常の市販アルミナ触媒
を用いて、ジメチルエーテルを製造するときは、
たとえば、反応温度550℃、反応圧力10 kg
/cm²G、空間速度2000 h⁻¹の条件下でメタ

ノール転化率69.1%、ジメチルエーテルの
選択率99.1%という結果を得ることができ
る。この成績は工業的には、メタノール転化率
が低い点で不満であり、転化率を上げようとす
ると、分解反応が促進され、分解ガスが発生し、
選択率が低下するという欠点を有する。本発明
者は、より高い転化率で高選択率を確保できる
触媒について検討した結果、触媒の細孔容積を
高めることによつて、かかる目的を達成し得る
ことを見出し本発明を完成した。

すなわち本発明は酸化鉄(Ⅲ)含有量0.5wt
%以下、表面積180～220 m²/g、細孔容
積0.58～0.75 ml/g、平均細孔半径⁵⁰~~0.5~~
0～~~1.0~~^{1.0}0 nmのアルミナ触媒存在下メタ
ノールの脱水反応を行なつてジメチルエーテル
を製造する方法である。

本発明触媒は酸化鉄(Ⅲ)含有量が0.5wt%
以下、好ましくは0.1%以下でなければなら
ない。これは通常のアルミナヒドロゲル微粒子
をハイドロサルファイトで処理することにより

除くことが出来る。又表面積は180～220 m^2/g 、好ましくは180～200 m^2/g 、細孔容積0.58～0.75 ml/g 、^好ましくは0.60～0.75 ml/g 、平均細孔半径500～~~850~~¹⁰⁰⁰ nm、好ましくは600～750 nm、最狭細孔半径650～1000 nm、好ましくは750～900 nm であることが必要で、かかる範囲内においてすぐれた転化率及び選択率でメタノールの脱水反応によりジメチルエーテルを製造することが出来る。

本発明アルミナ触媒を製造するには、通常のアルミナヒドロゲル微粒子を0.5～5%のハイドロサルファイトで脱酸化鉄処理をしたのち水洗乾燥し、転動造粒機（マルメライザー）で180～400 rpmの条件下、造粒成形したのち、400～500℃で焼成するのが好ましい。

本発明においてメタノールを脱水反応させてジメチルエーテルを製造するには、反応温度250～450℃、好ましくは270～400℃、反応圧力常圧～50 $\text{kg}/\text{cm}^2\text{G}$ 、好ましくは2～

20 $\text{kg}/\text{cm}^2\text{G}$ 、空間速度500～8000 hr^{-1} 、好ましくは1000～4000 hr^{-1} の条件でメタノールを触媒と接触させれば良い。

本発明によれば、メタノール転化率80%以上、ジメチルエーテル選択率96%以上、分解ガス発生率1%以下でメタノールよりジメチルエーテルを製造することができる。

実施例 1

通常の方法で製造されたアルミナヒドロゲル球状微粒子200 gに1.5%ハイドロサルファイトをヒドロゲルが浸漬する迄加え、50℃で3時間処理し、水洗を充分に行なつたのち乾燥し、転動造粒機（マルメライザー）で180～400 rpmの条件下、造粒成型した。成型されたアルミナ粒を400～500℃で焼成したところ、酸化鉄(Ⅲ) (Fe_2O_3) 含量0.01%、表面積183 m^2/g 、細孔容積0.62 ml/g 、平均細孔半径657 nm、最狭細孔半径850 nm、平均触媒半径4.5 mm の性状を有する

第 1 表

空間速度 (hr^{-1})	反応温度 (℃)	メタノール転化率 (%)	ジメチルエーテル 選択率 (%)	分解ガス発生率 (%)
1000	250	49.1	99.2	0.14
	290	85.1	98.5	0.35
	330	89.2	99.4	0.58
	370	85.5	97.7	0.77
	390	85.1	96.4	1.69
2000	250	40.0	99.8	0.11
	290	83.4	98.9	0.23
	330	87.8	99.7	0.28
	370	84.9	96.5	0.63
	390	85.6	95.4	1.41
3000	250	30.2	100.0	0.10
	290	63.8	98.2	0.17
	330	82.6	99.7	0.27
	370	85.6	99.6	0.47
	390	85.2	96.5	0.83
4000	250	29.0	99.3	0.08
	290	58.0	99.8	0.20
	330	79.0	98.9	0.25
	370	84.9	97.4	0.39
	390	85.3	95.6	0.68

触媒（ネオビードGB-45）を得た。この触媒を管径21 mmφ、SUS316製の反応管に充填し、反応圧力10 $\text{kg}/\text{cm}^2\text{G}$ の固定条件下反応温度、空間速度を種々に変化させ、メタノールの脱水反応を行なわせたところ、第1表の如き結果を得た。

実施例-2

第 2 表

実施例-1と同様、アルミナヒドロゲル球状微粒子200gに1.0%ハイドロサルファイトをヒドロゲルが十分に浸漬する迄加え、50℃で5時間、脱酸化鉄(Ⅲ)処理を行ない水洗、乾燥し、転動造粒機(マルメライザー)で平均粒径が5.5mmになるように造粒成型し焼成した。得られた触媒は酸化鉄(Ⅲ)含量0.009%、表面積196m²/g、細孔容積0.60ml/g、平均細孔半径612nm、最狭細孔半径760nm、平均粒径5mmの性状を有する触媒(ネオビード-GB-50)を得た。この触媒を実施例-1と同様の条件下、メタノールと接触せしめ、脱水反応を行なわせたところ、第2表の如き結果を得た。

空間速度 (hr ⁻¹)	反応温度 (℃)	メタノール転化率 (%)	ジメチルエーテル 選択率(%)	分解ガス発生率 (%)
1000	250	41.1	100.0	0.11
	290	85.4	97.5	0.35
	330	90.6	99.2	0.46
	370	84.4	96.1	0.76
	390	89.0	95.2	1.42
2000	250	38.2	99.9	0.07
	290	73.1	98.6	0.25
	330	86.6	98.0	0.31
	370	88.0	94.7	0.64
	390	85.3	93.0	1.29
3000	250	29.4	100.0	0.11
	290	56.9	98.4	0.18
	330	81.9	97.9	0.20
	370	85.1	95.6	0.41
	390	85.3	95.0	0.83
4000	250	26.7	98.8	0.09
	290	53.7	99.1	0.18
	330	75.4	97.2	0.28
	370	83.4	94.8	0.48
	390	83.7	94.3	0.79

実施例-3

実施例-1により得られた触媒(ネオビードGB-45)を実装置に充填して実装置における反応成績を求め、実験装置での反応成績と比較した。又、実装置における従来触媒(ネオビードC-5)との比較を第3表に示した。

第 3 表

触媒	反応圧力(kg/cm ² G)	空間速度(hr ⁻¹)	反応温度(℃)	メタノール転化率(%)	ジメチルエーテル選択率(%)	分解ガス発生率(%)	メタノール転化率(%)	ジメチルエーテル選択率(%)	分解ガス発生率(%)
ネオビードGB-45	10	1000	250	83.4	87.8	84.9	85.6	83.9	83.1
		2000	290	98.9	99.7	96.5	99.6	97.4	97.8
		3000	330	0.23	0.28	0.63	0.47	0.39	0.52
従来触媒	10	1000	250	81.8	85.1	83.5	83.9	83.1	83.1
		2000	290	99.5	98.7	97.4	99.5	97.8	97.8
		3000	330	0.30	0.29	0.69	0.61	0.52	0.52
従来触媒	10	1000	250	47.1	72.6	81.8	78.4	71.2	71.2
		2000	290	99.4	98.9	91.1	92.6	89.3	89.3
		3000	330	0.40	0.63	1.44	1.29	1.22	1.22

こゝでネオビードC-5触媒の性状は Fe_2O_3
 含量 1.57 wt%, 表面積 $175 \text{ m}^2/\text{g}$ 、細孔
 容積 0.45 ml/g 、平均細孔半径 4.7 nm 、最
 頻細孔半径 4.5 nm である。



特許出願人

三菱瓦斯化学株式会社

代表者 長野 和吉

水澤化学工業株式会社

代表者 竹田 修

Best Available Copy